Beiträge zur Chemie des Thiazylfluorids und des Thiazyl-trifluorids

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Falkultät

der Georg-August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Horst Meyer

aus Loga (Ostfriesland)

Göttingen 1964

D 7

Referent: Prof. Dr. O. Glemser

Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1964

Sonderdruck aus Chemische Berichte,
Band 97, Heft 6, 1964

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

OSKAR GLEMSER, HORST MEYER und ALOIS HAAS

Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XIII

Weitere Mitteilung über NSF und NSF_3

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Chem. Ber. 97. Jahrg. 1964
Nr. 6, Seiten 1704–1709

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

OSKAR GLEMSER, HORST MEYER und ALOIS HAAS

Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XIII[1]

Weitere Mitteilung über NSF und NSF_3

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 13. Januar 1964)

Verschiedene Bildungsreaktionen sowie verbesserte Methoden zur Darstellung von NSF und NSF_3 werden beschrieben und weitere Eigenschaften dieser Verbindungen studiert. — Flüssiges NSF verändert sich sowohl in Glas- als auch in Teflon- und Kupfergefäßen, wobei als Hauptprodukt $N_3S_3F_3$ entsteht. — Die kritischen Daten von NSF_3 und dessen logarithmische Dampfdruckgerade sind aufgeführt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen erwies es sich als notwendig, NSF und NSF_3 in größeren Mengen zu gewinnen. Da die von uns früher angegebenen Verfahren[2] zur Darstellung dieser Fluoride wenig ergiebig sind, versuchten wir, nicht nur die Ausbeuten zu erhöhen, sondern auch die Reinigungsmethoden zu verbessern und abzukürzen. Einige von uns untersuchte Bildungsreaktionen von NSF und NSF_3 sind im folgenden mitaufgeführt.

Thiazylfluorid NSF

Thiazylfluorid ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Leitet man Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff, so entsteht NSF[3] (und NSF_3, vgl. weiter unten) gemäß Gl. (1).

Ammoniak läßt sich auch nach Gl. (2) mit überschüssigem SF_4 zu NSF[4] umsetzen.

Besser als durch diese Reaktionen wird NSF durch Fluorierung von S_4N_4 dargestellt. Läßt man eine Suspension von S_4N_4 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit AgF_2 reagieren, so werden neben NSF zahlreiche andere Verbindungen gebildet, deren Entfernung aus dem Reaktionsgemisch mühevoll und zeitraubend ist[2,5].

Wählt man jedoch HgF_2 statt AgF_2 als Fluorierungsmittel, dann ist das Rohprodukt von vornherein wesentlich reiner. Die Herstellung von NSF ist daher auf diesem Wege am günstigsten und ergibt Ausbeuten zwischen 35 und 47% (s. Gl. (3)).

---

[1] XII. Mitteil.: O. GLEMSER und E. WYSZOMIRSKI, Chem. Ber. **94**, 1443 [1961]; XI. Mitteil.: H. RICHERT und O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 328 [1961]. Vgl. auch O. GLEMSER, Neuere Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Halogenverbindungen, Angew. Chem. **75**, 697 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 530 [1963].

[2] O. GLEMSER und H. RICHERT, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 [1961].

[3] O. GLEMSER, E. WYSZOMIRSKI und HORST MEYER, nicht veröffentlicht.

[4] O. GLEMSER und S. AUSTIN, nicht veröffentlicht; Diplomarb. S. AUSTIN, Göttingen 1961.

[5] NSF bildet sich auch durch Reaktion von S_4N_4 mit SF_4, O. GLEMSER und S. AUSTIN, nicht veröffentlicht.

$$NH_3 + S + 4\ AgF_2 \xrightarrow{CCl_4} NSF + 3\ HF + 4\ AgF \quad (1)$$

$$NH_3 + SF_4 \rightarrow NSF + 3\ HF \quad (2)$$

$$S_4N_4 + 4\ HgF_2 \xrightarrow{CCl_4} 4\ NSF + 2\ Hg_2F_2 \quad (3)$$

NSF, ein farbloses, stechend riechendes Gas, liefert mit Wasserdampf zunächst Thionylimid $HNSO$[2]. Wie jetzt gefunden wurde[6], entsteht auf diesem Wege das planare *cis*-Imid.

Wir studierten das Verhalten von flüssigem Thiazylfluorid. Schon bei $-80°$ beobachtet man in Glasgefäßen eine Zersetzung. In Pyrexglas eingeschmolzenes flüssiges NSF färbt sich bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten gelbgrün, im Laufe von einer Stunde dunkelrot, wobei sich sowohl aus der Gas- als auch aus der Flüssigkeitsphase Kristalle abscheiden. Nach etwa 14 Tagen ist die Zersetzungsreaktion beendet.

Als leichtflüchtige Reaktionsprodukte lassen sich N_2, OSF_2 und SiF_4 nachweisen, daneben erhält man farbloses, kristallines, schwerflüchtiges, durch Trimerisierung von NSF entstandenes $N_3S_3F_3$. Ferner isoliert man nichtflüchtige, braunrote Kristalle mit wahrscheinlich uneinheitlicher Zusammensetzung, da Analysen und Mol.-Gewichtsbestimmungen schwankende Werte ergeben. Das braunrote Produkt zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig und reagiert mit Wasser unter Feuererscheinung.

In Kupfer- bzw. Teflonröhrchen erfolgt die Trimerisierung von NSF wesentlich langsamer. Selbst nach 50 Tagen liegt noch etwa die Hälfte der eingesetzten Substanz als monomeres NSF vor.

Die Deutung dieser Reaktion wird dadurch erschwert, daß $N_3S_3F_3$, in Glasgefäßen eingeschmolzen, ebenfalls unter Bildung von N_2, OSF_2 und SiF_4 reagiert, wobei braunrote Kristalle als Rückstand auftreten.

Thiazyltrifluorid NSF_3

Wie schon erwähnt, entsteht NSF_3 neben NSF durch Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff[3]. Über den Mechanismus der dabei ablaufenden Vorgänge ist nichts bekannt, die Umsetzung läßt sich daher nur summarisch formulieren (Gl. (4)).

$$NH_3 + S + 6\ AgF_2 \xrightarrow{CCl_4} NSF_3 + 3\ HF + 6\ AgF \quad (4)$$

$$NSF + 2\ AgF_2 \rightarrow NSF_3 + 2\ AgF \quad (5)$$

$$S_4N_4 + 12\ AgF_2 \xrightarrow{CCl_4} 4\ NSF_3 + 12\ AgF \quad (6)$$

Vermutlich ist bei dieser Reaktion NSF das Primärprodukt, das durch weitere Fluorierung in NSF_3 übergeht. Es ist nämlich möglich, durch Überleiten von NSF über AgF_2 bei 100° nach Gl. (5) Thiazyltrifluorid zu gewinnen[2]. Bei allen Umsetzungen, bei denen NSF entsteht, ist daher durch weitere Fluorierung NSF_3 erhältlich, so z. B. aus S_4N_4[2]. Die Umsetzung von S_4N_4 mit AgF_2 zu NSF_3 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff läßt sich allgemein durch Gl. (6) beschreiben.

[6] W. H. KIRCHHOFF, Dissertat. Harvard University, Cambridge, Mass., 1962.

Neben NSF_3 bildet sich eine große Zahl weiterer Verbindungen, von denen $N_4S_4F_4$, SF_4, SF_6, OCF_2, OSF_2, O_2SF_2, CCl_3F, CCl_2F_2, SO_2, N_2, Cl_2 entweder isoliert oder durch IR-Spektren nachgewiesen wurden[2]. Nach vielen Versuchen ist es uns jetzt gelungen, größere Mengen reines NSF_3 in kurzer Zeit durch Umsetzung von S_4N_4 mit AgF_2 herzustellen[7].

Von dem farblosen, stechend riechenden NSF_3, das sich, wie früher beschrieben, durch große Stabilität auszeichnet[1,2], wurden die kritischen Daten und die Dampfdruckwerte bis 93° ermittelt (s. Dampfdruckkurve im Versuchsteil).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Thiazylfluorid NSF*

a) *Darstellung:* Man benutzt ein zylindrisches Dreihalsreaktionsgefäß aus Quarz mit flachem Boden und aufgesetztem Rückflußkühler, an den zwei Kühlfallen angeschlossen sind. In das Quarzgefäß werden 3 g S_4N_4 und 100 ccm trockener, dest. Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt. Dazu gibt man aus einem Kupferrohr HgF_2, das unmittelbar vorher in diesem Rohr aus 100 g $HgCl_2$ und Fluor bei 100° hergestellt und im Fluorstrom auf Raumtemperatur gebracht wurde. Das Reaktionsgemisch wird sofort unter Rühren zum Sieden erhitzt. Ein sehr langsamer Stickstoffstrom (0.5—1 *l*/Stde.) transportiert die entstandenen flüchtigen Produkte durch den Rückflußkühler in eine auf —80° gekühlte Falle. Die dahinter angebrachte, mit flüssiger Luft gekühlte Falle schließt die Luftfeuchtigkeit aus. Wenn nach etwa 5—6 Stdn. die NSF-Entwicklung unbedeutend wird, bricht man die Reaktion ab, entfernt das Kühlbad von der Falle, in der sich das Rohprodukt befindet und leitet die bei Raumtemperatur entstandenen Gase durch drei Kühlfallen. In der ersten (—80°) kondensiert mitgerissenes CCl_4, in der zweiten (—120°) NSF, während in der dritten, durch flüssige Luft gekühlten Falle leichtflüchtige Verunreinigungen, wie z. B. SOF_2, SF_4, SiF_4 und CCl_2F_2 festgehalten werden. Nach 2maliger Wiederholung erhält man reines *NSF* (Schmp. —89°, Sdp. 0.4 ± 2°). Ausb. 1.5—2 g (35—47% d. Th., bez. auf eingesetztes S_4N_4). Das IR-Spektrum der Substanz entspricht dem früher mitgeteilten[2].

FNS (65.1) Ber. F 29.20 S 49.26 Gef. F 28.54 S 48.44 Mol.-Gew. 65.53

b) *Zersetzung:* 1.5—2 g NSF werden in ein kugelförmiges Glasgefäß (Vol. etwa 5 ccm) mit Zerschlagventil eingeschmolzen und 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Hierauf wird das Gefäß über ein auf —40° gekühltes U-Rohr und eine auf —183° gekühlte Falle mit einer Hochvakuumapparatur verbunden und das Zerschlagventil betätigt. Ein bei —183° nicht kondensierbares Gas erweist sich als *Stickstoff*, dessen Mol.-Gew. mit einem vorher an die Apparatur angeschlossenen Regnault-Kolben bestimmt wird (ber. Mol.-Gew. 28.0, gef. 28.72).

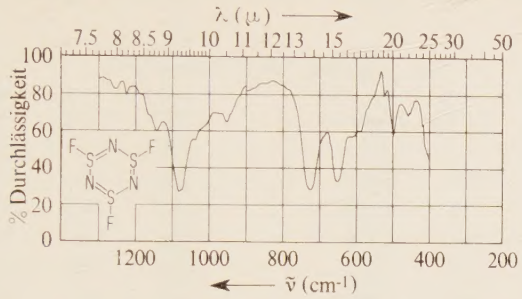
Das in der —183° kalten Falle kondensierte farblose Produkt erweist sich aufgrund des IR-Spektrums als Gemisch aus OSF_2 und SiF_4. Das U-Rohr enthält farblose, stark lichtbrechende Kristalle von $N_3S_3F_3$.

$F_3N_3S_3$ (195.2) Ber. N 21.53 S 49.26 Gef. N 21.12 S 49.37
Mol.-Gew. 193.3 (kryoskop. in C_6H_6)

---

[7] Neuerdings wird berichtet, S_2F_{10} ergäbe mit unterschüssigem NH_3 beträchtliche Mengen an NSF_3. Nähere Angaben fehlen (B. COHEN und A. G. MACDIARMID, Chem. and Ind. **1962**, 1866).

Das *IR-Spektrum* (vgl. Abbild. 1) zeigt Banden bei 1080 (stark), 720 (stark) und 650/cm (stark). Die früher[8] für $N_3S_3F_3$ als charakteristisch angegebenen Banden bei 787 und 762/cm rühren vermutlich von einer Verunreinigung durch $N_3S_3Cl_3$ her.



Abbild. 1. IR-Spektrum von $N_3S_3F_3$

Im Reaktionsgefäß bleiben braunrote Kristalle zurück, die wenig oberhalb Raumtemperatur schmelzen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig und reagieren mit Wasser unter Feuererscheinung.

2. *Thiazyltrifluorid* NSF_3

a) *Darstellung:* 5 g S_4N_4 und 70 g frisch hergestelltes *Silberdifluorid* werden zusammen mit 100 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff in die bei 1.a) beschriebene Quarzapparatur gebracht. Man erhitzt das Gemisch sofort unter Rühren bis zum Sieden des Tetrachlorkohlenstoffs. Die entstehenden Gase passieren den Kühler und werden in einer auf −80° gekühlten Falle kondensiert. Zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit dient eine zweite, mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Nach 90 Min. ist die Reaktion beendet. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führt zu stärkerer Verunreinigung des gebildeten NSF_3. Zur Reinigung wird das Rohprodukt durch 50 ccm 3-proz. $KMnO_4$-Lösung, über feinverteiltes Bleidioxid und schließlich über $CaCl_2$ geleitet. Das so erhaltene NSF_3 ist nur durch wenig CCl_2F_2 und SF_6 verunreinigt. Die weitere Reinigung erfolgt gaschromatographisch mit Wasserstoff als Trägergas. Als stationäre Phase werden 30 g Trikresylphosphat auf 100 g Kieselgur benutzt.

Ausb. ~ 5 g NSF_3 (44% d. Th., bez. auf eingesetztes S_4N_4), Schmp. −72.6 ± 0.5°, Sdp. −27.1 ± 0.1°. (Ber. Mol.-Gew. 103.1, gef. 102.7.) Das IR-Spektrum stimmt mit dem früher angegebenen[2] überein.

b) *Bestimmung der kritischen Daten:* Zur Ermittlung der *Dichte* von NSF_3 (vgl. Tab. 1) wird ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 13 cm Länge mittels Wassers kalibriert. Nach Einkondensieren von 1.7733 g NSF_3 wird das Rohr zugeschmolzen. (Die Menge an NSF_3 ergab sich durch Wägung des Rohres vor und nach dem Abschmelzen.) Bei verschiedenen Temperaturen stellt man nun die Höhe der Flüssigkeitssäule fest und berechnet daraus das jeweilige Vol. Da die Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen das Rohr zu 85–99% ausfüllt und da außerdem in einem Temperaturbereich gemessen wird, in dem die Gasdichte nur etwa 10^{-2} g/cm³ beträgt, kann man die Menge NSF_3 in der Gasphase vernachlässigen.

Aus der Dichte von 1.63 g/cm³ beim Sdp. läßt sich nach einer Formel von J. J. Saslawsky[9] die *kritische Dichte* zu 0.615 g/cm³ abschätzen.

---

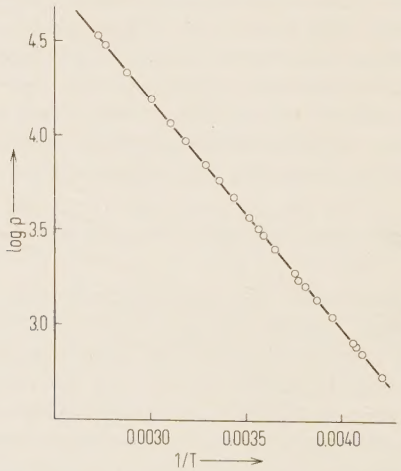
[8] H. Richert, Dissertat. Göttingen 1960.
[9] Z. physik. Chem. **109**, 111 [1924].

Die Messung der *kritischen Temperatur* erfolgt nach M. CENTNERSZWER[10] und F. HEIN[11]. In einem Glasröhrchen, das entsprech. dem Wert der kritischen Dichte mit NSF_3 gefüllt ist, beobachtet man das Verschwinden des Meniskus beim Erwärmen auf 112°. Beim Abkühlen erscheint der Meniskus bei der gleichen Temperatur wieder, so daß die *kritische Temperatur* 112° beträgt.

Tab. 1. Dichten von flüssigem NSF_3

t (°C)	T (°K)	d (g/cm³)	t (°C)	T (°K)	d (g/cm³)
+ 6	279	1.510	−27	246	1.630
0	273	1.534	−33	240	1.650
− 5	268	1.552	−38	235	1.664
−10	263	1.565	−46	227	1.707
−15	258	1.583	−50	223	1.715
−18	255	1.609	−55	218	1.730
−25	248	1.623	−63	210	1.777

c) *Dampfdruckkurve:* Die Dampfdruckkurve (s. Abbild. 2) für NSF_3 war bisher nur bis 1 at bekannt[2]. Mit Hilfe eines abgewandelten Luftmanometers[12] läßt sich die Kurve bis 93° festlegen (vgl. Tab. 2). Extrapolation ergibt einen kritischen Druck von 51880 Torr. Die Druckwerte folgen aus den Meßdaten mit Hilfe des idealen Gasgesetzes. Daher ist es möglich, daß die Werte bei Drucken > 30 at etwa um 3% zu hoch liegen. Da aber bei diesen Drucken die Meßgenauigkeit ebenfalls stark abnimmt (± 5%), wird auf eine weitere Korrektur verzichtet.



Abbild. 2. Dampfdruckkurve von NSF_3

[10] Z. physik. Chem. **46**, 444 [1903]; **54**, 689 [1906].

[11] Z. physik. Chem. **86**, 400 [1914].

[12] OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen, Herausg. von C. DRUCKER, 5. Aufl., S. 202 ff., Leipzig 1931.

Tab. 2. Dampfdrucke von NSF_3

t (°C)	T (°K)	p (Torr)	p (at)
−36	237	529	0.6962
−30	243	733	0.9644
−28	245	775	1.020
−27	246	809	1.065
−20	253	1101	1.449
−15	258	1360	1.789
−11	262	1587	2.137
− 9	264	1719	2.262
− 7	266	1874	2.466
+ 0.5	273.5	2515	3.310
+ 5	278	2951	3.884
+ 7	280	3170	4.172
+11	284	3693	4.860
+18	291	4755	6.258
+24	397	5803	7.635
+30.5	303.5	6959	9.156
+41	314	9325	12.27
+48	321	11450	15.07
+59	332	15450	20.33
+74	347	21740	28.67
+88	361	29800	39.21
+93	366	33680	44.31

Die Berechnung von V_k aus T_k und P_k ergibt 173.7 ccm, aus der geschätzten kritischen Dichte ρ_k erhält man den Wert 167.6 ccm. Die Abweichung liegt in der Größenordnung der Meßfehler.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0051

Lebenslauf

Am 30. 5. 1933 wurde ich, Horst Meyer, als zweiter Sohn des Volksschullehrers Peter Friedrich Meyer und seiner Ehefrau Sophie, geborene Stegen, in Loga (Ostfriesland) geboren. Von April 1939 bis August 1943 besuchte ich die Volksschule in Loga, anschließend die Staatliche Oberschule für Jungen in Leer, an der ich am 19. 2. 1952 die Reifeprüfung bestand. Ich begann mein Studium im Sommersemester 1952 an der Christian-Albrecht-Universität in Kiel mit den Fächern Mathematik, Physik und Chemie und setzte es im Wintersemester 1952 / 53 an der Georg-August-Universität in Göttingen fort. Hier bestand ich am 2. 5. 1956 das Diplom-Vorexamen für Chemie und am 12. 2. 1960 das Diplom-Hauptexamen für Chemie. Im Anschluß daran begann ich mit der Durchführung meiner Doktorarbeit „Beiträge zur Chemie des Thiazylfluorids und des Thiazyl-trifluorids".

Von Mai 1958 bis August 1961 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen tätig. Seit dem 1. 9. 1961 bin ich dort mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.

Am 19. 4. 1960 habe ich Lotte Meyer, geborene von Lienen, geheiratet. Unsere Tochter Uta Friederike wurde am 1. 6. 1963 geboren.